

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 1 日 (01.07.2004)

PCT

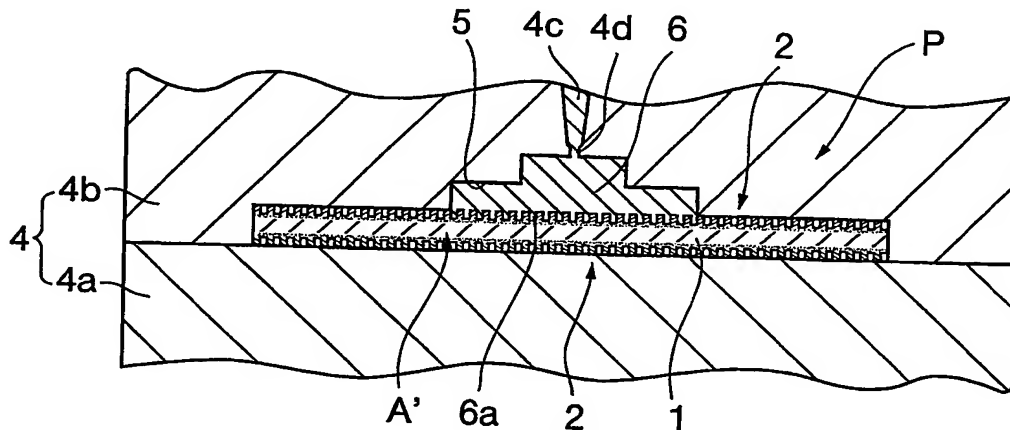
(10) 国際公開番号  
WO 2004/055248 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C25D 11/18, B29C 45/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015923
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 12 日 (12.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-363770  
2002 年 12 月 16 日 (16.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コロ  
ナインターナショナル株式会社 (CORONA INTER-  
NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒251-0045 神  
奈川県 藤沢市 辻堂東海岸 1-14-1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山口 隆 (YAM-  
AGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒251-0045 神奈川県 藤沢  
市 辻堂東海岸 1-14-1 Kanagawa (JP). 山口 みのぶ (YA-  
MAGUCHI, Minobu) [JP/JP]; 〒251-0045 神奈川県 藤  
沢市 辻堂東海岸 1-14-1 Kanagawa (JP). 植松 晶子 (UE-  
MATSU, Akiko) [JP/JP]; 〒407-0105 山梨県 北巨摩郡  
二葉町下今井 1840-5 Yamanashi (JP). 山口 雅夫 (YAM-  
AGUCHI, Masao) [JP/JP]; 〒236-0057 神奈川県 横浜市  
金沢区能見台 1-23-17 Kanagawa (JP). 山口 靖夫 (YAM-  
AGUCHI, Yasuo) [JP/JP]; 〒244-0817 神奈川県 横浜市  
戸塚区吉田町 1846-8 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 北村 和男 (KITAMURA, Kazuo); 〒113-0034  
東京都 文京区 湯島 3-1-2-201 ルシエル湯島 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, PH, PL,  
US.

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE OF ALUMINUM MATERIAL AND SYNTHETIC RESIN MOLDING AND PROCESS FOR PRODUC-  
ING THE SAME

(54) 発明の名称: アルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品及びその製造法



(57) Abstract: A process for producing a composite of aluminum material and synthetic resin molding with high efficiency; and a stable fast composite exhibiting high peeling resistance and large mechanical strength. The process is characterized in that aluminum material (1) is anodized in an electrolytic bath of phosphoric acid or sodium hydroxide to thereby form anodic oxidation coating (2) provided with an infinite number of surface opening pores (3) of 25 nm or greater diameter, and that by injection molding, etc. synthetic resin molding (6) is coupled with the aluminum material (1) so that portion (6a) of the synthetic resin molding (6) is anchored in the infinite number of pores (3) of the anodic oxidation coating (2). By this process, composite (P) with the above properties can be easily obtained.

(57) 要約: 本発明は、高能率に製造できるアルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品の製造法と耐剥離性や機械的強度の大きい安定堅牢な複合品を提供する。本発明の上記複合品の製造法は、アルミニウム素材 1 を燐酸又は水酸化ナトリウムの電解浴で陽極酸化処理することにより、表面に開口する孔径が 25 nm 以上である無数の孔 3 を具備する陽極酸化皮膜 2 を形成し、射出成形などで合成樹脂成形体 6 の一部 6a を該陽極酸化皮膜 2 の無数の孔 3 内に食い込み結着せしめた状態に接合したことを特徴とし、これにより簡単に上記の特性を有する複合品 P が得られる。



(84) 指定国 (広域): ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## アルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品及びその製造法

## 技術分野

本発明は、アルミニウム材に合成樹脂成形体が強固に結着された耐剥離性に優れ、安定堅牢な複合品とその製造法に関する。

## 背景技術

従来、例えば、アルミニウム複合品に関する発明として開示された特開平５－５１７９４号公報には、アルミニウム又はアルミニウム合金の硬質陽極酸化皮膜の表面にポリテトラフルオロエチレンの微粒子を電気化学的もしくは化学的に吸着させ、乾燥した後、相手材と摺り合わせにより潤滑膜を形成して摩擦特性、耐焼付性の優れたアルミニウム複合品を製造する方法が開示されている。この公知文献は、換言すれば、アルミニウムの陽極酸化皮膜の表面に前記の潤滑膜を形成する表面処理法の発明を開示したものである。また、特開２００１－１７２７９５公報には、アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の表面にポリシラザン溶液を塗布し、乾燥し、焼成することにより、放出ガスやパーティクルが少なく、且つ耐絶縁性や耐食性の向上したアルミニウム複合品の表面処理方法とそのアルミニウム複合品の発明が開示されている。

このように、これらの引用文献に開示の発明は、アルミニウムの表面処理法に関するものであり、後記する本発明の目的とする陽極酸化処理されたアルミニウム又はアルミニウム合金から成るアルミニウム材と合成樹脂成形体とを互いに強固に結着せしめたアルミニウム複合品やその製造法に関するものではない。

一方、従来、アルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品の製造は、下記に詳述するように、製造が面倒であるばかりでなく、両者が全面的に一体に結着した機械的強度の大きい安定堅牢な複合品は得られない。

そこで、従来のインサート成形用金型を用いて、鉄又は鋼鉄製の金属部品の一部を金型のキャビティー内に挿入した状態で保持し、この状態で溶融合成樹脂をキャビティー内に射出し、所定形状の合成樹脂成形体内に該金属部品の一部をインサート成形して成る複合品を製造することが行われているが、金属がアルミニウム素材である場合は、その表面はアルミニウム又はアルミニウム合金の金属面であるため、更には、射出成形される合成樹脂とアルミニウムの夫々の線膨張係数が大きく相異なるなどのため、その複合品を製造することが困難であった。

そこで、一般に見られるように、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話、シャーシ取付部品などの各種電気・電子部品、スイッチボックスなどの所望の各種の電気機器や電子機器を収容した電子ケースやカバーなどの電気・電子機器筐体、建造物の部品や自動車などに取り付ける内、外装飾品などの各種部品の製造は、予め、ケースやカバーなどの色々な形状にプレス加工したアルミニウム成形板などのアルミニウム材と、予め、所望の形状に形成した合成樹脂成形体とを種々の手段で組み付けてその複合品が製造されている。更に詳細には、従来の複合品の製造は、例えば、アルミニウム成形板と合成樹脂成形体とを両面接着テープを介して互いに重ね合わせ結着して製造されるもの、アルミニウム成形板としてその少なくとも両側縁に多数のかしめ用爪を配設したものを作製しておき、そのアルミニウム成形板に合成樹脂成形板を重ね合わせた状態でその多数の爪を内側にその合成樹脂成形体の上面にかしめ付けて製造されるもの、或いは多数の爪によるかしめ結着に代わり、両成形体を重ね合わせたものをネジなどを用いて螺挿結着して製造されるものがある

。図 20 図に示す複合品は、前者の 1 例を示すスイッチボックスのカバーである。この複合品は、次のように製造される。即ち、中心に配電線を通すための貫通孔を有するプレス加工された筐型スイッチボックスのカバーのアルミニウム成形体 A と、射出成形された合成樹脂成形体 B とを各別に製造した後、該筐型のアルミニウム製筐体 A の裏面に該合成樹脂形成体の平坦面を両面接着テープ C を介して重ね合わせ加圧接着して製造される。

また、アルミニウムケースの内面に電子機器のシャーシを取り付けるための合成樹脂製のスタッド固着し複合品を製造するには、接着剤を介して固着していた。

このように、従来のアルミニウム材と合成樹脂成形体との複合品は、予め、プレス加工により成形したアルミニウム材と合成樹脂成形体とを夫々製造した後、両者を上記の種々の結着手段で組み付ける工程を要するので、製造に時間と手間がかかり、製造効率が劣ると共に製造コストの増大をもたらす。更には、その製造された複合品は、両面接着テープや接着剤を使用したものは、経時的に接着剤の品質が劣化し、接着力の低下をもたらし、両部材間が剥離を生ずるおそれがあり、また、かしめ結着やネジ止めなどで組み付けたものは、その相互対向面全面で接合していないので、複合品全体としての機械的強度が弱く、振動、衝撃に対し信頼性に欠け、安定堅牢な複合品が得られないなどの課題がある。

また、インサート成形用金型により、アルミニウム材の挿入部を金型のキャビティー内に挿入し、いわゆる鑄込み成形による複合品を製造した場合は、その合成樹脂成形体とアルミニウム材との接合部の引張強度は弱く、振動、衝撃などで剥離しガタツキを生ずる不都合がある。

従って、上記従来の課題に鑑み、両面接着テープ、接着剤、ビスなどの結着部材や組み付け工程を必要とすることなく、所望形状、寸法のア

ルミニウム又はアルミニウム合金から成る所望の寸法、形状のアルミニウム素材に、所望形状、寸法の合成樹脂成形体との相互対向面を全面に亘り大きな結着力で強固に接合した耐剥離性が大きく、安定堅牢な複合品を高効率且つ安価に製造することを目的とする。

本願の発明は、この目的を達成するため、種々試験、研究し、試行錯誤の結果、アルミニウム素材を陽極酸化処理により所定の孔径を有する陽極酸化皮膜を形成することができ、これによりその陽極酸化処理されたアルミニウム材に合成樹脂成形体を極めて強固に結着され、耐剥離性の極めて大きな複合品が得られることを知見した。

即ち、その試験、研究の過程で、アルミニウム素材の表面を硫酸浴で交流電解や直流電解でその陽極酸化皮膜を形成した場合、その陽極酸化皮膜として、その表面に開口する無数の孔の大部分の直径は約 10 nm で、この陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム素材を、インモールド成形用の金型の一方の金型に設けた保持用凹面に設置し、他方の金型を閉じ、所定形状のキャビティー内に溶融合成樹脂を射出すると共にキャビティー内を溶融合成樹脂を加圧充填し、冷却後、脱型して複合品を取り出し、その合成樹脂成形体に引張力をかけたところ、小さい引張力で容易にアルミニウム素材の陽極酸化皮膜面から剥がれた。その原因を調べるべく、その皮膜面を観察したところ、その孔の直径は小さすぎて溶融樹脂が入り込んでいないことが判明した。そこで硫酸浴の代わりに、シュウ酸浴、リン酸浴、水酸化ナトリウム浴などで、夫々直流電解を行って得られた夫々の陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム素材につき、上記のインモールド成形用金型により射出成形を行い、その皮膜に合成樹脂成形体が接合した夫々の複合品を製造し、その合成樹脂成形体に引張力を加えたところ、シュウ酸浴では容易に剥がれたが、リン酸浴及び水酸化ナトリウム浴を用いた場合には、極めて大きい引張力によっても合成

樹脂成形体は剥離しなかった。そこで、その合成樹脂成形体をその陽極酸化皮膜面から切除し、その切除後の陽極酸化皮膜の無数の孔は、凝固した合成樹脂で充填されていた。而して、これらの比較試験の結果、陽極酸化皮膜の表面に開口する無数の孔の全部とは言わないまでも、少なくともその大部分の孔の直径が25 nm以上であるとき、射出成形時にこれらの孔に熔融樹脂が侵入し、その凝固の結果、該合成樹脂成形体は、該陽極酸化皮膜の無数の孔内に食い込んだ状態で、アルミニウム素材と強固に接合された複合品が得られることを知見した。

#### 発明の開示

本発明は、上記の知見に基づいてなされたもので、アルミニウム材と合成樹脂成形体との複合品は、合成樹脂成形体の一部が、アルミニウム素材の表面に開口して直径が25 nm以上の孔が無数に形成された陽極酸化皮膜の無数の孔内に食い込み結着した状態に接合されて成ることを特徴とする。

この複合品は、アルミニウム材に対する合成樹脂成形体の耐剥離強度は著しく増大し、安定堅牢である。

更に本発明は、アルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品の製造法に存し、(a)アルミニウム素材を磷酸又は水酸化ナトリウムの電解浴に浸漬し、直流電気分解によりその表面を陽極酸化処理して表面に開口して直径が25 nm以上である孔を無数に形成されて成る陽極酸化皮膜を形成せしめること、(b)次いで、該陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材の一部又は全部を金型内の所定形状のキャビティー内に配置し、キャビティー内に露出する該陽極酸化皮膜面の一部又は全面に対し溶融合成樹脂を射出して該陽極酸化皮膜の表面に開口する無数の孔内に該溶融合成樹脂の一部を侵入せしめると共に該キャビティー内の溶融合成樹脂を

加圧充填成形することを特徴とする。

この製造法によれば、従来の煩わしい組み付け部材と組み付け作業を廃し、高能率に且つ安価に上記の安定堅牢な複合品が得られる。この複合品の該合成樹脂成形体の引張力は、プル試験器で測定したところ、燐酸の陽極酸化皮膜に対しては最小でも20 K g fの引張力をもたらし、水酸化ナトリウムの陽極酸化皮膜に対しては、最小でも20 K g fの引張力をもたらし耐剥離性の大きな安定堅牢な複合品である。

更に本発明は、上記の複合品の製造法において、燐酸による陽極酸化処理は、下記の条件で行うことが好ましい。即ち、該アルミニウム素材を、液温10～30℃、濃度15～40%の燐酸の水溶液から成る燐酸浴中で、これを陽極とし、電圧20～100 V、電流密度0.5～2 A / d m<sup>2</sup> で直流電気分解を5～25分行うことにより、表面に開口する直径が25 n m以上である無数の孔を有する陽極酸化皮膜を形成することができる。

一方、水酸化ナトリウムによる陽極酸化処理は、下記の条件で行うことが好ましい。即ち、該アルミニウム素材を、液温10～30℃、0.05～0.3モルの水酸化ナトリウムの水溶液から成る浴中で、これを陽極とし、電圧15～45 V、電流密度0.5～3 A / d m<sup>2</sup> で5～25分直流電気分解を行うことにより、表面に開口する孔の直径が25 n m以上である無数の孔を有する陽極酸化皮膜を形成することができる。

上記の大きな引張力を得るためには、そのアルミニウム素材の表面に開口する孔の全てが表面に開口するの直径25 n m以上である必要はなく、その大部分の孔が、具体的には、その約85%以上の孔の直径25 n m以上であれば、上記の大きな引張力を有する安定堅牢な複合品が得られる。

因みに、燐酸浴又は水酸化ナトリウム浴による上記の夫々の陽極酸化



処理条件以外の条件で陽極酸化処理を行うと、電解浴の上昇などにより皮膜破壊が進行したり、アルミの表面に粉が噴いた状態となり、その粉が膜となるなどにより合成樹脂との接着が不可能となるなどの不都合を生じる。

本発明の上記の複合品の製造には、射出成形用金型、インサート成形用金型、共押出成形機、電磁誘導加熱器を内蔵した治具などを用いることができる。

更に発明の詳細な開示は、下記の添付図面に基づいた発明の実施態様で明らかにする。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のアルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品の製造に適用できるようにアルミニウム素材の表面を陽極酸化処理して成る陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材の一部を省略した縦断面模写図である。

第2図は、第1図に示すアルミニウム素材に形成された陽極酸化皮膜の表面の電子顕微鏡写真である。

第3図は、第1図に示す陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム素材を成形用金型内に設置し、その陽極酸化皮膜の一部に合成樹脂成形体を食い込み接合されて成る本発明の複合品の製造法の実施の1例を説明する縦断面図である。

第4図は、第1図に示す陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム素材を成形用金型内に設置し、その陽極酸化皮膜の全面に合成樹脂成形体を食い込み接合されて成る本発明の複合品の製造法の他の実施例を説明する縦断面図である。

第5図は、第3図に示す実施例により製造された本発明の複合品の一

部の縦断面模写図である。

第 6 図は、第 5 図に示す本発明の複合品の合成樹脂成形体と接合されていない陽極酸化皮膜面の残部を、硫酸陽極酸化皮膜により後処理を施された本発明の複合品の一部の断面模写図である。

第 7 図は、第 5 図に示す本発明の複合品の合成樹脂成形体と接合されていない陽極酸化皮膜面を、塗装により後処理を施された本発明の複合品の一部の縦断面模写図である。

第 8 図は、本発明の複合品の製造法により製造されたスイッチボックスのカバーとして用いられる複合品の 1 例の裏面図である。

第 9 図は、上記複合品のその側面図である。

第 10 図は、第 8 図の A-A 線裁断面図である。

第 11 図は、第 8 図の B-B 線裁断面図である。

第 12 図は、第 8 図に示す本発明の複合品に電子機器用シャーシーを取り付けた使用状態の一部を裁除した側面図である。

第 13 図は、本発明の複合品の製造法の他の実施例として用いる射出成形用金型の一部の要部の裁断側面図である。

第 14 図(a)～(d)は、印刷を施された本発明の複合品の製造法の製造工程の 1 例を示す裁断側面図である。

第 15 図(a)～(d)は、印刷を施された本発明の複合品の製造法の製造工程の他の 1 例を示す裁断側面図である。

第 16 図(a)～(d)は、印刷を施された本発明の複合品の製造法の製造工程の更に他の 1 例を示す裁断側面図である。

第 17 図は、鋳込み成形法により製造した本発明の複合品の 1 例の縦断面図である。

第 18 図は、本発明の複合品の製造法の更に他の実施例を示す加熱加圧装置の一部の裁断側面図である。

第 19 図は、本発明の製造法の更に他の実施例により製造した複合品の一部を裁除した斜視図である。

第 20 図は、スイッチボックスのカバーとして用いられる従来の複合品の分解斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のアルミニウム又はアルミニウム合金から成るアルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品の製造法は、上記従来の技術で製造された従来市販のパソコンや携帯電話などの電気機器、電子機器などの部品、建材、建造物の屋内、外装置品、船舶、航空機、鉄道車両及び自動車などの内、外装置品、ナンバープレートなどの装飾品などの種々の大きさと形状を有するアルミニウム材と合成樹脂成形体とを組み付けて製造して成る全ての複合品の製造法の代わりに適用できる。

本発明の複合品の製造法の 1 例は、第 1 に、所望形状のアルミニウム素材から成るアルミニウム素材の表面を、表面に開口する無数の孔の少なくとも大部分の直径が 25 nm（ナノメータ）以上を有する陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材に作製すること、第 2 に、射出成形用金型を用い、かかる陽極酸化皮膜を有するアルミニウム素材の該陽極酸化皮膜面に向かい、溶融合成樹脂を射出成形せしめることから成る。射出成形用金型としては、インモールド成形用金型又はインサート成形用金型が一般に用いられる。

茲で、「無数の孔の少なくとも大部分」とは、無数の孔の全てが直径 25 nm 以上であることは勿論、全ての孔の数の少なくとも約 85 % 以上の孔の直径が 25 nm 以上であることを意味する。

而して、その複合品として、例えば、次のような各種の形態が考えられる。板状のアルミニウム素材又はこれをプレス加工により 2 次元又は

3次元に屈曲して成る立体的なアルミニウム素材、或いは棒状、柱状、筒状などに加工したアルミニウム素材の夫々の片面、両面又は全周に、前記の陽極酸化皮膜を形成し、その少なくとも一方の陽極酸化皮膜面に部分的に、或いは全面的に合成樹脂成形体の一部を該陽極酸化皮膜の無数の孔内に食い込み結着した状態で接合して成る複合品に製造する。或いは、アルミニウム素材の両面に形成した陽極酸化皮膜の少なくとも一方の面に、部分的に又は全面的に合成樹脂成形体を前記のように接合し、その他方の面に印刷を施し印刷面を形成した複合品に製造する。或いは更に、上記の各種形状のアルミニウム素材の少なくともその両面又は全面を上記の陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム素材をインサート部材とし、インサート成形用金型を用い、合成樹脂成形体を主体にアルミニウム素材の差し込み部が埋め込まれ且つ上記のように強固に結着した状態で接合した、いわゆるインサート成形による複合品を製造する。更には、後記に詳述するように、加熱加圧結着により複合品を製造する。

次に、本発明の基本的なアルミニウム材と合成樹脂成形体との複合品の製造法につき、添付図面に基づいて説明する。

#### 1) 陽極酸化皮膜の形成：

アルミニウム素材としてアルミニウム又はアルミニウム合金のいずれを用いても本発明の目的を達成できるが、以下ではアルミニウム素材として、アルミニウムを用いた場合につき説明する。

##### 実施例 1

アルミニウム素材として、肉厚1～2mm程度の所望の大きさの板状のアルミニウム素材1を用い、これを約5%の水酸化ナトリウム水溶液を60℃に加熱した温液で洗浄し、脱脂処理を行った後、水洗し、更に、20%の硝酸水溶液に浸漬して中和処理した後水洗した。

次いで、これを液温約18～20℃、濃度30%前後の磷酸水溶液か

ら成る磷酸浴の陽極とし、陰極にはアルミニウム板や鉛板などを用い、電圧  $30\text{ V} \sim 70\text{ V}$  の範囲、電流密度  $0.5 \sim 1\text{ A/dm}^2$  程度で直流法により電気分解を  $20$  分を行った。かくして、該アルミニウム板の表面に深さ  $1 \sim 1.5\text{ }\mu$  程度のポーラスな陽極酸化皮膜が形成される。該陽極酸化皮膜は、周知のように、表面に開口する細長い孔の密集した多孔質層とその多孔質層の底から金属面までの薄い緻密な絶縁層とから成る。

而して、上記の陽極酸化処理では、表面に形成された開口した無数の孔の殆ど全部の孔の直径は約  $40 \sim 90\text{ nm}$  であった。

#### 実施例 2

実施例 1 に用いた磷酸浴に代え、水酸化ナトリウム浴を用い実施例 1 に用いたと同じ板状のアルミニウム素材 1 に陽極酸化処理を行った。即ち、電解浴としては、 $0.2$  モルの水酸化ナトリウムの水溶液から成る液温約  $18 \sim 20^\circ\text{C}$  の電解浴を用い、電圧  $25\text{ V}$ 、電流密度  $0.5\text{ A/dm}^2$  程度で約  $20$  分直流で電気分解を行った。これにより、深さ  $0.5 \sim 1\text{ }\mu$  で且つ無数の孔の殆ど全部の孔の直径約  $30 \sim 50\text{ nm}$  のポーラスな陽極酸化皮膜が形成された。

上記の実施例 1, 2 で得られた表面に陽極酸化皮膜を形成された夫々の板状のアルミニウム材は、次いで、硝酸水溶液で洗浄した後、熱風で乾燥した。

第 1 図は、上記の実施例 1 又は 2 により陽極酸化処理して得られた両面に、陽極酸化皮膜が形成された板状のアルミニウム材 A'（以下これを陽極酸化処理板 A' と略称する）の一部を模写的に描いた断面図である。同図で、厚さ  $1\text{ mm}$  の陽極酸化処理板 A' の厚さは  $1\text{ mm}$  であるが、その厚さは中間省略されて居る。2 はその陽極酸化皮膜、2 a は無数の孔 3 を有する多孔質層、2 b は絶縁層を示す。D は該孔 3 の直径を示

す。第2図は、実施例1で得られた陽極酸化処理板A'の燐酸の陽極酸化皮膜2の表面の電子顕微鏡写真である。

而して、燐酸浴、水酸化ナトリウム浴を用いアルミニウム素材1を上記のように処理することにより、ポーラスな陽極酸化皮膜2が有する無数の孔3の少なくとも大部分が、直径25nm以上の孔から成る陽極酸化処理板Aが得られることを確認した。

また、実施例1と実施例2を比較し明らかなように、同じ電気分解時間であれば、燐酸浴が水酸化ナトリウム浴に比し、短時間に且つ孔径がより大きい孔が得られ有利であることが判る。

尚、上記実施例1において用いた電気分解時間を3分と短縮した場合には、陽極酸化皮膜に形成される大部分の孔の直径が25～30nmの範囲から成る陽極酸化処理板が得られた。

尚、因みに、実施例1及び実施例2における電気分解時間を30分と延長した場合には、陽極酸化皮膜面に粉が噴いて、その粉が皮膜となり、無数の孔を閉塞し、溶融合成樹脂の侵入を阻止し、合成樹脂成形体との強固な接合を不可能とした。逆に、実施例において用いた電気分解時間を1分と、実施例2において用いた電気分解時間を3分と短縮した場合には、直径25nm以上の孔は殆ど形成されず、溶融合成樹脂の侵入が殆どなく、合成樹脂成形体との強固な接合は得られなかった。

## 2) 射出成形による複合品の製造：

上記により作製した陽極酸化皮膜2の孔3の大部分の直径が25nm以上から成る第1図に示す本発明の陽極酸化処理板A'を射出成形用金型、例えば、インモールド成形用金型に收容設置し、溶融合成樹脂を金型の所定形状のキャビティー内に射出し、所定形状の合成樹脂成形体を該陽極酸化皮膜の無数の孔内に侵入させると共にキャビティー内に加圧充填し、この状態で金型を冷却し、その凝固を行うときは、合成樹脂成

形体の一部が該アルミニウム処理板 A' の該陽極酸化皮膜 2 に、その無数の孔 3, 3, … に食い込み結着した状態で強固に接合された本発明の複合品を製造することができる。その実施例を第 3 図及び第 4 図を参照し説明する。

第 3 図に示す実施例は、インモールド成形用金型 4 を用いた。即ち、その一方の金型 4 a の上面に第 1 図に示す該陽極酸化処理板 A' を設置し、これと対向する金型 4 b には、その下面に該陽極酸化処理板 A を嵌合収容する開口凹部空間と、その上面に該陽極酸化皮膜 2 面の一部と図示の例では、該皮膜 2 面の中心の一部面域と対面する所定形状のキャビティー 5 を形成されて成るインモールド成形用金型 4 を用い、第 4 図に示すように対向する上下の金型 4 a, 4 b を閉じた状態で、外部から溶融合成樹脂をスプルー 4 c を介しピンポイントゲート 4 d から該キャビティー 5 内に射出せしめると共に該キャビティー 5 内に加圧充填する。然るときは、その溶融合成樹脂の一部は対面する該陽極酸化皮膜 2 の無数の孔 3 内に射出圧力で強力に侵入させると共に該キャビティー 5 内に充填される。次いで、図示しないが、金型を貫通する冷却水により溶融合成樹脂を凝固させる。かくして脱型して第 5 図に示すような陽極酸化処理板 A と合成樹脂成形体 6 の複合品 P が得られる。該複合品 P は、同図に明示するように、陽極酸化処理板 A' に、その該陽極酸化皮膜 2 の無数の孔 3 内に合成樹脂成形体 6 の下端部 6 a において無数の孔 3, 3, … 内に食い込み結着した接合状態の耐剥離性の大きい強固な製品として得られる。

この複合品の製造において、図示しないが、金型 4 にヒーターを具備し、これにより該金型を加熱した状態で上記のインモールド成形を行うことが好ましい。これにより、溶融合成樹脂と加熱された陽極酸化処理板 A との食い込み接合を更に容易に行うことができる。また、その射出

成形時の成形圧力は約 7 0 0 K g 以上あればよい。一般に、金型の温度 9 0 ～ 1 8 0 ℃、成形圧力 7 0 0 ～ 1 2 0 0 K g で射出成形作業を行うことが一般であり好ましい。

合成樹脂材としては、P P , P E , P B T , A B S , P P S などの各種樹脂が使用でき、その樹脂の種類を問わず、合成樹脂成形体 6 と本発明の陽極処理アルミニウム材 A とが互いに強固に結着した複合品 P を得られることを確認した。

上記の該陽極酸化処理板 A ' の該陽極酸化皮膜 2 面の一部に合成樹脂成形体 6 を食い込み接合した複合品 P の製造に代え、その陽極酸化皮膜 2 面の全面に合成樹脂成形体 6 を食い込み接合した複合品を製造するようにしてもよい。

第 4 図は、かゝる複合品を製造する実施例を示す。

即ち、第 4 図に示すインモールド成形用金型 4 ' を用いる。該金型 4 ' は、その一方の金型は、前記の金型 4 a と同じ構成のものを用い、これに対向する他方の金型、即ち、鋳型は、その下面に、陽極酸化板 A の該陽極酸化皮膜 2 面の全面に対面する所定形状のキャビティー 5 ' を形成された金型 4 b ' を用いる。先の実施例と同様に、両金型 4 a , 4 b ' を閉じた状態で、該ピンポイントゲート 4 d を介し溶融合成樹脂を該キャビティー 5 ' 内に射出成形する。かくして、その合成樹脂成形体 6 ' の下端部 6 a ' 全面を、該陽極酸化皮膜 2 面の全面に開口する無数の孔 3 , 3 , … に食い込み状態で結着した状態で強固に複合品 P ' が得られる。

尚、図示しないが、雌金型として複数個の所望形状のキャビティーを形成したものをを用い、雄金型に、その夫々のキャビティーに通ずる夫々独立して設けたゲートを介し溶融合成樹脂を射出することにより、該陽極酸化処理板 A ' の該陽極酸化皮膜面に、複数個所に夫々独立した合成



樹脂成形体を食い込み接合せしめた複合品を製造するようにしてもよいことは勿論である。

また、該陽極酸化処理板 A' には、上記のように、その両側面に陽極酸化皮膜 2, 2 を形成した場合は、所望により、その両側面に合成樹脂成形体を食い込み接合した複合品を製造するようにしてもよい。

一般に、燐酸浴を用いて作製した陽極酸化板に、合成樹脂成形体を食い込み接合せしめて成る複合品と水酸化ナトリウム浴を用いて作製した陽極酸化処理板に合成樹脂成形体を食い込み接合せしめて成る複合品について、プル試験器を用いてその接着力、即ち、引張強度を測定したところ、燐酸浴により作製した陽極酸化処理板を用いたものの方が水酸化ナトリウム浴により作製した陽極酸化処理板を用いたものより、その接着力の大きい複合品が得られることが確認された。また、水酸化ナトリウム浴による陽極酸化処理板は、最小でも 20 K g f の引張強さをもたらし、燐酸浴による陽極酸化処理板は、最小でも 30 K g f の引張強さをもたらしことが確認された。

### 3) 後処理:

第 5 図に示すように、該陽極酸化皮膜 2 の一部に合成樹脂成形体 6 を食い込み接合して成る複合品 P は、そのまゝ製品としてもよいが、燐酸浴及び水酸化ナトリウム浴で形成した陽極酸化皮膜 2 は、電気絶縁性及び耐食性が比較的弱いため、該合成樹脂成形体 6 と接合していない外気に露出した陽極酸化皮膜 2 面部に後処理を行うことが好ましい。後処理としては、塗装、或いは硫酸浴による陽極酸化皮膜の形成を行い、所望により、その封孔処理を行い、更には、必要に応じ、所望の色に染色する着色処理を行う。かくして、電気絶縁性、耐食性に優れ、更には、外観上美麗な製品とすることが好ましい。

第 6 図は、第 5 図に示す複合品 P を製造後、これに後処理を施し、該

合成樹脂成形体 6 が接合されていないその外周の外気に露出した陽極酸化皮膜面域に硫酸浴による陽極酸化皮膜 2' を形成した後処理を施した複合品 P 1 の 1 例を示す。更に必要に応じ、その皮膜 2' に周知の手段で封孔処理を施すことができる。陽極酸化皮膜 2' は、一般に、無数の開口した孔の直径は 10 nm 程度と小さく且つその深さは 2 ~ 10  $\mu$  程度と深いため、絶縁性、耐食性に優れた複合品 P' を提供する。その皮膜 2' を形成するには、前記の第 5 図に示す複合品 P につき、その脱脂、中和、化学研磨後、例えば、10 ~ 20 % 硫酸の水溶液から成り且つ 15 ~ 25  $^{\circ}$ C の硫酸浴に、該複合品 P 陽極とし、電圧 10 ~ 25 V、電流密度 1 ~ 2 / A d m<sup>2</sup> で直流電解を行う。その後、これを水蒸気処理や沸騰水処理などの周知の封孔手段で封孔処理する。着色するには、封孔処理前に、酸性染料、媒染染料、或いは塩基性染料などの各種の染料から選択し、その染料を用い、例えば、浴温 50 ~ 70  $^{\circ}$ C の染浴を用いるなど周知の所望の着色手段で所望の色に着色する。

上記の諸工程を経るとき、各工程の処理温度の差が最高 100  $^{\circ}$ C、最低 15  $^{\circ}$ C と大きいため、処理工程中に、複合品に急激な温度差によるヒートショックが何度も繰り返し与えられる。従って、アルミニウムと合成樹脂の線膨張の違いを考慮し、前記の射出成形により合成樹脂成形体とする合成樹脂材として、その線膨張の差を吸収できる弾性率、好ましくは、10000 M p a 以下の弾性率を有し、且つ耐熱水性と耐薬品性を有する樹脂を選択して用いることが好ましい。かかる樹脂として、ポリブチレンテレフタレート (P B T) やポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P) などのオレフィン系樹脂が最適である。

第 7 図は、後処理として第 5 図に示す複合品の合成樹脂成形体 6 に接合しない外気に露出した該陽極酸化皮膜 2 面部に塗装し、塗膜 7 を形成して成る複合品 P 2 を示す。塗装の場合は、該燐酸又は水酸化ナトリウ

ムによる該陽極酸化皮膜 2 は、無数の孔 3 を有するため、塗料の一部は、図示のように、これらの孔 3 内に侵入し、その塗装を常温又は加熱により乾燥後、該皮膜 2 面に強固に密着した状態の安定堅牢な塗膜 7 をもたらす。従って、塗装前に該皮膜にプライマー処理を施すことは不要である。塗膜 7 の厚さは、例えば 10 ミクロン程度とするが、勿論これに限定されない。

塗料としては、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン樹脂などの各種の合成樹脂塗料が一般に好ましく使用される。

上記から明らかなように、従来、各別に用意した板状又はプレス加工したアルミニウム素材と所望形状の合成樹脂成形体とを各種の連結材を介し組み付けて各種の複合品を製造するに代わり、上記の本発明の複合品の製造法を用いることにより、製造工程が少なく、高能率且つ安価にこれらの複合品を製造することができる。本発明の複合品の製造法は、例えば、スイッチボックス用ケース及びカバー、デジタルカメラ用ケース及びカバー、電気・電子部品を取り付けるためのシャーシ、自動車のフロントパネル、ドアの把手、ナンバープレートなどの内外装置品、各種の建材、各種の室内、外の装飾品などの複合品に適用する。

第 8 図乃至第 11 図は、第 20 図に示す従来のスイッチボックスのカバーに対応する本発明の複合品 P 3 を示す。該複合品 P 3 は、前記した本発明の複合品の製造法により次のように製造したものである。

即ち、板状のアルミニウム素材をプレス加工により中央に配線挿通用の四角形の貫通孔 a を有する筐型に成形されたアルミニウム素材を磷酸浴により実施例 1 と同じ条件により、大部分の孔径が 40 nm から成る陽極酸化皮膜 2 を形成して成る筐型のアルミニウム材 P A'、即ち、陽極酸化処理カバー P A' を作製した後、インモールド成形用金型内に収

容し、該カバー P A' の裏面の該陽極酸化皮膜 2 に、溶融ポリエチレン樹脂を射出して、図示のように該貫通孔 a の周縁に筒状成形体 8 と該カバー P A' の四隅の近傍に位置して電気・電子機器取り付け用シャーシを装着するためのスタッドとして用いられる 4 個の円筒状成形体 9 とその該カバー P A' の上下壁の中央の裏面から端面にかけて成形されたスイッチのケースに嵌合係着して取り付ける係止用成形体 10 とを夫々その無数の孔内に食い込み接合して本発明のスイッチカバーの複合品 P 3 に製造したものである。11 は、インモールド成形用金型の中心に設けた 1 つのゲートからこれらの成形体 8 ~ 10 を成形するための夫々のキャピティーに通ずるランナーに対応して固化成形されたリブを示す。これらリブ 11 は、該カバー P A' を裏面から支持し、機械的強度を補強するに役立つ。尚、該カバー P A' は、これら合成樹脂成形体 8 ~ 10 で被覆されない全ての面域は、爾後処理により硫酸浴による陽極酸化皮膜 2' が形成されている。

このように、第 8 図 ~ 第 11 図に示す本発明の複合品 P 3 からあきらかなように、所望の形状にプレス加工されたアルミニウム素板の表面に、本発明の上記の陽極酸化皮膜 2 を形成して成るアルミニウム材、換言すれば、アルミニウム加工品を製造後これをインモールド成形によりその少なくとも片面に所望の形状、寸法の合成樹脂成形体をその一部を陽極酸化皮膜に食い込み結着させることにより、一挙にアルミニウムと合成樹脂成形体とが強固に結着された複合品が得られることが判る。

図示の複合品 P 3 の該アルミニウムカバー P A' に対する合成樹脂成形体 8 ~ 10 の接着強度を測定するため、該複合品 P 3 を固定設置し、その該円筒状スタッド（外径 10 mm）にプル試験器の挿着棒をねじ込み、この状態からプル試験器を上方へ引張り、そのプル試験器の目盛を観察したところ、針が表示目盛の限界値を示す引張強度 50 Kg f を越

えても、合成樹脂成形体 8 ～ 10 はビクともしない耐剥離性の大きい接着強度を示した。前記の実施例 2 により作製したアルミニウムカバーを用い、上記と同様に複合品を製造したものにつき、同様の引張強度を行ったところ、同様に引張強度 45 Kg f で、接合部に亀裂が生じ、耐剥離性の大きい接着強度を示した。

上記の本発明によれば、更に次のような利点をもたらす。

即ち、従来、アルミニウム板をプレス加工して筐体を作製し、その内面に電気部品を取り付けるための金属製のスタッドを電氣的に溶接することが行われているが、その板厚が 0.6 mm 以下の場合には、その電気溶接によるひずみが生じ、商品化は困難であったが、本発明のように、該アルミニウム筐体を上記のように孔の直径 25 mm 以上を有する陽極酸化皮膜を形成し、射出成形によりその裏面に合成樹脂成形体のスタッドを接合できるので、ひずみのない複合品として商品化できる。

第 12 図は、上記の複合品のカバー P A にシャーシを取り付けた使用状態を示す。即ち、電子機器 e を中央に具備したシャーシ d を四隅の各スタッド 9 上に載置し、各ビス f をスタッド 9 に捻じ込み、これらスタッド 9, 9, … 上にシャーシ d を取り付けた状態を示す。

本発明の複合体を射出成形用金型により製造するに当たり、ホットランナ金型を用い製造することが好ましい。第 13 図は、その金型の 1 例を示す。図面で 40 は金型を示す。該金型 40 は、上型 40 b と下型 40 a とから成り、その上型 40 b には、その上面の中央にスプル 40 c と、その下面の左右に、該スプル 40 c に対し等距離に位置して開口する左右のゲート 40 d, 40 d とを具備し、且つ該スプル 40 c と左右の各ゲート 40 d との間を接続するランナ 40 e を次のように具備する。即ち、該ランナ 40 e は、スプル 40 c から下垂する中央路 40 e 1 と該中央路 40 e 1 から左右に水平に等距離延びる水平路 40 e 2, 4

0 e 2 と左右の水平路 4 0 e 2 , 4 0 e 2 から下垂し左右のゲート 4 0 d , 4 0 d に連なる左右の下垂路 4 0 e 3 , 4 0 e 3 とから成る。而して、ランナ 4 0 e の左右の各下垂路 4 0 e 3 とゲート 4 0 d の外周を囲繞して加熱器 1 2 を内蔵したノズル 1 3 を設けて、該ランナ 4 e をホットランナに構成した。

該加熱器 1 2 としては、外部電源に接続する通電の電熱器の加熱用コイルでも、外部の高周波発振器に接続する電磁誘導加熱用コイルのいずれでもよい。図面で 1 2 a は、外部の高周波発振器に接続するリード線を示す。

尚、該上型 4 0 b の下面には、その左右の各ゲート 4 0 d に連通開口する所定形状の合成樹脂成形用キャビティ 5 0 を刻成されている。図示の例では、該キャビティ 5 0 は、スタッド成形用のキャビティを示す。一方、該下型 4 0 a の上面には、筐型のアルミニウム素材 1 の両面に本発明の無数の孔 3 を形成された陽極酸化皮膜 2 , 2 を形成された筐型のアルミニウム材 P B の底壁部を設置固定する方形の嵌合用凹面 4 0 a 1 を設け、更に、該上型 4 0 b の下面には、該筐型のアルミニウム材 P B の底壁部の P B 1 の四周から上方に突出する四周壁 P B 2 を嵌合受容する四周凹部 4 0 b 1 が形成されている。金型 4 0 は、左右対象の同じ構造であるので、図面では右側の要部の構成を省略した。

かくして、該金型 4 0 の上型 4 0 b 及び下型 4 0 a を図示のように閉じ、該外部の高周波発振器を起動させ、その加熱用コイル 1 2 に通電し、その電磁誘導作用により該アルミニウムワーク P B を加熱する一方、射出成形機の加熱シリンダーにより、加熱溶融合成樹脂を該スプル 4 0 c より該ランナ 4 0 e を介し左右の各該ゲート 4 0 d よりの各キャビティ 5 0 内に射出せしめ、スタッドの合成樹脂成形体 6 0 を成形する作業において、該ランナ 4 0 e を通る溶融合成樹脂は、該キャビティ 5

0 に流入する前に、左右の各ノズル 1 3 内の該加熱用コイル 1 2 により加熱されて良好な流動性を保持されるので、該キャビティー 5 0 内に隅々まで容易に溶融合成樹脂を充填できると共に、その対面する該陽極酸化皮膜 2 の無数の孔 3 内に容易に侵入せしめることができる。従って、前記の通電を断ち、下型 4 0 a による冷却作用で凝固して得られるスタッドの合成樹脂成形体 6 0 の下端部 6 0 a は、無数の孔 3 内に十分に食い込み結着された状態の強固な複合品 P 4 が得られる。尚、該加熱用コイル 1 2 は銅製が好ましい。また、冷水を通し発熱を防止するため、所望によりパイプ状のものを使用してもよい。

板状のアルミニウム素材を原料として、本発明の複合品を製造するに当たり、表面に印刷を施された複合品を製造する場合もある。かゝる複合品を製造するには、下記の 3 つの異なる製造法により製造することができる。これを第 1 4 図～第 1 6 図を参照し乍ら以下説明する。

#### 製造法 1 :

第 1 4 図に示す製造工程 (a), (b), (c), (d) により製造される。即ち、第 1 工程として、同図 (a) に示すように、板状のアルミニウム素材 1 の両面に本発明の陽極酸化皮膜 2, 2 を形成すること、次いで、同図 (b) に示すように、その陽極酸化皮膜 2, 2 の一方の面に所望の印刷インキで所望の印刷手段で印刷し、印刷面 1 4 を形成すること、次いで、同図 (c) に示すように、プレス加工により所望形状の 2 次元又は 3 次元に成形すること、例えば、図示のように、四周を折り曲げて筐体に成形すること、次いで、同図 (d) に示すように、射出成形により、印刷面 1 4 とは反対側の陽極酸化皮膜 2 の無数の孔 3 内に所望形状の合成樹脂成形体 6 をその一部 6 a が食い込み結着した状態に強固に接合された複合品を製造すること。

#### 製造法 2 :

第 15 図に示す製造工程 (a), (b), (c), (d) により製造される。  
即ち、第 1 工程として、同図 (a) に示すように、板状のアルミニウム素材 1 の一方の面に印刷面 14 を形成すること、次いで、同図 (b) に示すように、これを、プレス加工により 2 次元又は 3 次元に成形すること、例えば、図示のように、両端を折り曲げて U 状枠体に成形すること、次いで、同図 (c) に示すように、そのアルミニウム素材の他方の面に本発明の陽極酸化皮膜 2 を形成すること、次いで、同図 (d) に示すように、射出成形により、所望形状の合成樹脂成形体 6 を該陽極酸化皮膜 2 の無数の孔にその一部 6 a が食い込み結着した状態に強固に接合された複合品を製造すること。

#### 製造法 3 :

第 16 図に示す製造工程 (a), (b), (c), (d) により製造される。  
即ち、第 1 工程として、同図 (a) に示すように、板状のアルミニウム素材 1 の一方の面に印刷面 14 を形成すること、次いで、同図 (b) に示すように、その他方の面に本発明の陽極酸化皮膜 2 を形成すること、次いで、同図 (c) に示すように、これを、プレス加工により 2 次元又は 3 次元に成形すること、例えば、図示のように、四周を折り曲げて筐体に成形すること、次いで、同図 (d) に示すように、射出成形により、所望の形状の合成樹脂成形体 6 の一部 6 a がその陽極酸化皮膜 2 の無数の孔 3 内に食い込み結着した状態に強固に接合された複合品を製造すること。

印刷に使用されるインキや印刷手段は、従来公知のものが選択使用される。顔料を、各種の合成樹脂、油、溶剤などのビヒクルに分散し、ワックス、ドライヤーなどの補助剤を添加した各種のインキであり、印刷版の種類によれば、凸版インキ、平板インキ、グラビアインキ、紫外線硬化型インキなどの各種の印刷に適した各種のインキが選択使用され、これら所望の印刷インキを使用し、板状のアルミニウムの片面に直接又



は陽極酸化処理を施したその皮膜面に、ロールコーター印刷、オフセット印刷、フローコーター印刷などにより印刷し、その印刷面を形成する。一般に、膜厚 5 ～ 30  $\mu$  程度の範囲で行う。

上記の本発明の複合品の製造法から容易に理解できるように、上記のインモールド成形の他に、インサート成形によって、所望の形状の合成樹脂成形体内に表面を本発明の陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム素材の一部が強固に埋め込まれた鋳込み成形体から成る複合品を製造することができる。

即ち、図示しないが、インサート成形用金型のキャビティー内に、上記所要の陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材の一部を差し込み、この状態で溶融合成樹脂を該キャビティー内に射出し、該キャビティー内を加圧充填することにより、所定の形状の合成樹脂成形体内に該アルミニウム部品の一部が食い込み接合した状態で埋め込まれた大きい引張強度を有する衝撃や振動に対し安定堅牢な複合品が得られる。従って、本発明によれば、従来、製造できなかった互いに強固に接合されたアルミニウム材と合成樹脂成形体のインサート成形から成る複合品を製造できる。

第 17 図は、上記のインサート成形法により製造された複合品の 1 例の横断面図を示す。

同図に示す複合品 P 5 は、肉圧で長矩形状のアルミニウム素材 10 をプレス加工により横断面コ字状の枠部材に形成すると共に、その全表面を陽極酸化処理により本発明の陽極酸化皮膜 2 を形成されて成る陽極酸化処理部材 P C の上下の腕部 P C 1 及び P C 1 の一部を、肉圧の長矩形状の合成樹脂成形体 6 0 0 内に鋳込み成形された該コ字状の陽極酸化処理部材 P C が把手として作用する複合品である。同図に明らかなように、該成形体 6 0 0 の一部 6 0 0 a は、該上下の腕部 P C 1 及び P C 1

の表面に形成されている陽極酸化皮膜 2 の無数の孔 3 内に食い込み結着された状態で接合しているのもので、振動、衝撃に対し安定堅牢な複合品をもたらす。

上記の本発明の複合品の製造は、射出成形用金型により一挙に複合品を製造するようにしたものであるが、所望形状に成形された合成樹脂成形体と板状その他所望の形状に加工された且つ本発明の陽極酸化処理アルミニウム材、即ち、アルミニウムワークとを各別に作製しておき、この両部材を次のような加熱圧着方式により、本発明の複合品を製造するようにしてもよい。

第 18 図は、加熱圧着方式による複合品の製造法を実施する装置の 1 例を示す。同図において、参照番号 15 は、その加熱加圧装置を示し、該装置 15 は、電磁誘導加熱装置 15A と加圧用シリンダー（図示しない）により昇降自在のプレスヘッド 15B とから成り、該電磁誘導加熱装置 15A は、筐型の治具 16 の底壁 16a 内に外部の高周波発振器 17 に接続した平面加熱用コイル 12' を具備し、該治具 16 の底壁 16a とその四周壁 16b により囲まれた凹部 16c 内には陽極酸化処理されたアルミニウム材を受容するように構成されている。図示の該アルミニウム材 PD は、アルミニウム素材 1 をプレス加工により筐型に形成されると共に、その一方の面には印刷面 14 を形成され、その他方の面には本発明の陽極酸化皮膜 2 を形成されて成るワークである。図面で参照番号 18 は、作業台 19 上に固設された治具設置固定盤を示す。

本装置 15 を用い複合品を製造するには、該治具 16 の凹部 16c の底面に、該筐型のアルミニウム材 PD を其の該陽極酸化皮膜 2 を有する裏面を上向きにして設置し、その皮膜 2 の水平底面上に、予め、所望の形状から成る合成樹脂成形体、図示の例では、第 10 図に示す成形体 60 と同じく、スタッドの形状に形成された合成樹脂成形体 60' の複数

個を所定位置に載置し、この状態から該プレスヘッド15Bを下降させ、これら成形体60'を上方から加圧し、該陽極酸化皮膜2面に圧着せしめる。その圧着下で、該高周波発振器17を作動し、該加熱用コイル12'に通電し、その誘導加熱により該アルミニウム材PEを加熱し、加熱されたアルミニウム材PEにより各スタッド成形体60'の該陽極酸化皮膜2に圧着している個所を溶融せしめ、その溶融樹脂を、該皮膜2の無数の孔3内に侵入する。しばらくして通電を断つときは、その溶融樹脂は冷却凝固する。かくして、合成樹脂成形体60'の一部60a'が、該皮膜2の無数の孔3内に食い込んだ状態で結着し、該合成樹脂成形体60'と該アルミニウム材PDと強固に接合された複合品P6が得られる。

上記の複合品の製造法の更に具体的な実施例につき説明すると、該合成樹脂成形体60'はポリアセタール(POM)を射出成形により製造した直径6mmの柱状成形体であり、該アルミニウム素材1の表面に施した印刷面14はアルキド樹脂塗料を主体としたインキで印刷し焼き付けて成る。該加熱用コイル12'に電流密度は $7\text{ A/dm}^2$ で、僅か10～12秒間程通電するときは、これにより180～190℃に加熱されたアルミニウム材PDによりこれより融点の低いPOM成形体60'の圧着部60a'は瞬時に溶けて該皮膜2の無数の孔3内に侵入し、通電が断たれた直後に凝固する。かくして、極めて短時間に、高能率に複合品が製造できる。

また、印刷面14は、アルキド樹脂塗料であるので、上記の加熱温度で損傷することがない。尚、印刷インキの塗膜14に代え、単に顔料を含まない各種の合成樹脂塗料を用い、第7図に示すような防食性塗膜を形成してもよい。いずれの場合でも、合成樹脂成形体の加熱溶融する温度に耐える耐熱性の塗料又は印刷インキを用い、該アルミニウムの素材

の表面又はこれを陽極酸化処理した皮膜の表面にコーティングすることが必要である。

該高周波発振器 17 の高周波出力は、500W～50Kw、周波数 50KHz～3MHz の範囲に可変である。上記の加熱加圧式の実施例では、出力 2.5Kw、周波数 900KHz が適当であった。

第 19 図は、本発明の積層パイプから成る複合品 P7 を示す。その製造法は、次のように行う。予め、押出成形機により押出成形された所望の肉厚のパイプ状のアルミニウム材 100 に本発明の陽極酸化処理を施し、その内外周面と全長に亘り、本発明の陽極酸化皮膜 2 を形成して円筒状のアルミニウム材 PE を製造し、次いで、該筒状のアルミニウム材 PE を共押出成形機を通し、その外周面側の皮膜 2 にその全周面全長に亘り溶融合成樹脂を圧着せしめ、該皮膜 2 の無数の孔 3 にその一部を浸入せしめた状態で所望の厚さで円筒状に成形された合成樹脂成形体として外部に該筒状アルミニウム PE と共に押出しすることにより、積層パイプ P7 の状態の本発明の複合品 P7 が得られる。同図に示すように、内層の円筒状アルミニウム材 PE の外周面の皮膜 2 の無数の孔 3 内に、外層の円筒状合成樹脂成形体 6000 の一部 6000a が食い込んだ状態の相互に強固に接合した積層パイプの複合品 P7 が得られる。

以上から分かるように、アルミニウム素材は、板状やこれを屈曲したワークに限らず、上記のように筒状としたもの、或いは図示しないが、棒体、角柱などの所望の中実の所望形状の成形体としたものでもよく、その表面に本発明の陽極酸化皮膜を形成して陽極酸化処理材とし、その皮膜が所望の形状の合成樹脂成形体を食い込み結着したが、強固に結着した複合品を製造することができる。

産業上の利用可能性

以上から明らかなように、本発明は、建築物、船舶、航空機、鉄道車両等の内外装部品、自動車の外装エンブレム、内装ドアグリップなどの内外装パネル、パソコン、デジタルカメラ・携帯電話、PDA・電子辞書・プリンター、テレビ、オーディオ機器などの各種筐体及び内部機能部品、建材、その他アルミニウムと合成樹脂成形体の複合品を製造する全ての産業技術分野に利用可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 合成樹脂成形体の一部が、アルミニウム素材の表面に開口して直径が25nm以上の孔が無数に形成された陽極酸化皮膜の無数の孔内に食い込み結着した状態に接合されて成るアルミニウム材と合成樹脂成形体との複合品。
2. (a)アルミニウム素材を燐酸又は水酸化ナトリウムの電解浴に浸漬し、直流電気分解によりその表面を陽極酸化処理して表面に開口して直径が25nm以上である孔を無数に形成されて成る陽極酸化皮膜を形成せしめること、(b)次いで、該陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材の一部又は全部を金型内の所定形状のキャビティー内に配置し、キャビティー内に露出する該陽極酸化皮膜面の一部又は全面に対し溶融合成樹脂を射出して該陽極酸化皮膜の表面に開口する無数の孔内に該溶融合成樹脂の一部を侵入せしめると共に該キャビティー内の溶融合成樹脂を加圧充填成形することを特徴とするアルミニウム材と合成樹脂成形体の複合品の製造法。
3. 電解浴は、燐酸浴又は水酸化ナトリウム浴であることを特徴とする請求項2に記載の複合品の製造法。
4. 該アルミニウム素材を、液温10～30℃、濃度15～40%の燐酸の水溶液から成る燐酸浴中で、これを陽極とし、電圧20～100V、電流密度0.5～2A/dm<sup>2</sup>で直流電気分解を5～25分行い、直径30nm以上の無数の孔を有する陽極酸化皮膜を形成することを特徴とする請求項2又は3に記載の複合品の製造法。
5. 該アルミニウム素材を、液温10～30℃、0.05～0.3モルの水酸化ナトリウムの水溶液から成る水酸化ナトリウム浴中で、これを陽極とし、電圧15～45V、電流密度0.5～3A/dm<sup>2</sup>

で5～25分直流電気分解を行い、直径25nm以上の無数の孔を有する陽極酸化皮膜を形成することを特徴とする請求項2又は3に記載の複合品の製造法。

6. 該金型を加熱した状態で溶融合成樹脂を該金型のキャビティ内に射出することを特徴とする請求項2に記載の複合品の製造法。
7. 板状のアルミニウム素材又はこれをプレス加工により2次元又は3次元に屈曲成形して成るアルミニウム素材を用い、その該陽極酸化皮膜の全面又は一部に射出成形により所望形状の合成樹脂成形体を接合して成ることを特徴とする請求項2～6のいずれか1つに記載の複合品の製造法。
8. 請求項2～5のいずれか1つに記載の燐酸又は水酸化ナトリウムの電解浴により陽極酸化皮膜を形成された所望の形状のアルミニウム材の一部をインサート成形用金型内に差し込み、この状態でキャビティ内に溶融合成樹脂を射出成形し、該アルミニウム素材のインサート部に、その溶融合成樹脂の一部を該陽極酸化皮膜の無数の孔内に侵入せしめた状態で該キャビティ内の溶融合成樹脂を加圧充填成形することを特徴とする複合品の製造法。
9. 請求項2～8のいずれか1つに記載の複合品の製造法により製造された複合品。
10. 請求項2～8のいずれか1つに記載された複合品の製造法により陽極酸化処理を施された所望の形状のアルミニウム材の該陽極酸化皮膜の無数の孔内に合成樹脂成形体を食い込み結着した状態で接合して成る複合品を製造した後、該合成樹脂成形体で被覆されていない残る陽極酸化皮膜面を塗装し、その耐食性塗膜を形成することを特徴とする後処理を施された複合品の製造法。
11. 請求項2～8のいずれか1つに記載された複合品の製造法により

、アルミニウム材の該陽極酸化皮膜の表面の無数の孔内に該合成樹脂成形体を食い込み結着した状態で接合して成る複合品を製造した後、該合成樹脂成形体で被覆されていない該陽極酸化皮膜面を脱膜後、硫酸浴により電気分解し、硫酸アルマイトの耐食性皮膜を形成することを特徴とし、更に好ましくは、着色し又は着色することなく封孔処理を施すことを特徴とする後処理を施された複合品の製造法。

1 2. 該合成樹脂成形体を成形する合成樹脂として、急激な温度変化によるアルミと合成樹脂との線膨張の差を吸収できる弾性率を有する合成樹脂を使用することを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の後処理を施された複合品の製造法。

1 3. 請求項 1 0, 1 1 又は 1 2 に記載の製造法により後処理を施された複合品。

1 4. (a)板状のアルミニウム素材の両面に、燐酸又は水酸化ナトリウムの電解浴による陽極酸化処理を施して、表面に開口した直径 2 5 n m 以上の孔を無数に形成して成る陽極酸化皮膜を形成せしめること、(b)次いで、その陽極酸化処理を施されたアルミニウム材の一方の面に印刷面を形成すること、(c)次いで、これを、プレス加工により 2 次元又は 3 次元に屈曲成形すること、(d)次いで、成形したアルミニウム素材の該陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材の一部又は全部を金型内の所定形状のキャビティー内に配置し、キャビティー内に露出する該陽極皮膜面の一部又は全面に対し溶融合成樹脂を射出して該陽極皮膜の表面に開口する無数の孔内に該溶融合成樹脂の一部を侵入せしめると共に該キャビティー内の溶融合成樹脂を加圧充填成形することの工程から成ることを特徴とする複合品の製造法。

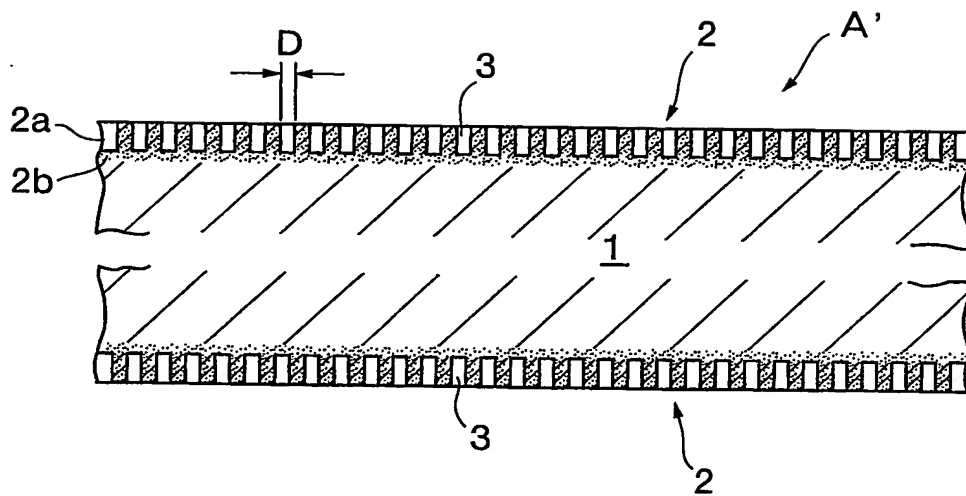


15. (a) 板状のアルミニウム素材の一方の面に印刷面を形成すること、(b) 次いで、これを、プレス加工により2次元又は3次元に屈曲成形すること、(c) 次いで、成形したアルミニウム素材の印刷を施されていない他方の面に燐酸又は水酸化ナトリウムの電解浴による陽極酸化処理を施して、表面に開口した直径25nm以上の孔を無数に形成して成る陽極酸化皮膜を形成せしめること、(d) 次いで、該陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材の一部又は全部を金型内の所定形状のキャビティー内に配置し、キャビティー内に露出する該陽極皮膜面の一部又は全面に対し溶融合成樹脂を射出して該陽極皮膜の表面に開口する無数の孔内に該溶融合成樹脂の一部を侵入せしめると共に該キャビティー内の溶融合成樹脂を加圧充填成形することの工程から成ることを特徴とする複合品の製造法。
16. (a) 板状のアルミニウム素材の一方の面に印刷面を形成すること、(b) 次いで、そのアルミニウム素材の印刷を施されていない面に、燐酸又は水酸化ナトリウムの電解浴による陽極酸化処理を施して、表面に開口した直径25nm以上の孔を無数に形成して成る陽極酸化皮膜を形成せしめること、(c) 次いで、これを、プレス加工により2次元又は3次元に屈曲成形すること、(d) 次いで、成形したアルミニウム材の該陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム素材の一部又は全部を金型内の所定形状のキャビティー内に配置し、キャビティー内に露出する該陽極皮膜面の一部又は全面に対し溶融合成樹脂を射出して該陽極皮膜の表面に開口する無数の孔内に該溶融合成樹脂の一部を侵入せしめると共に該キャビティー内の溶融合成樹脂を加圧充填成形することの工程から成ることを特徴とする複合品の製造法。
17. 射出成形用金型のスプルに接続するランナーの下垂鉛とその下端

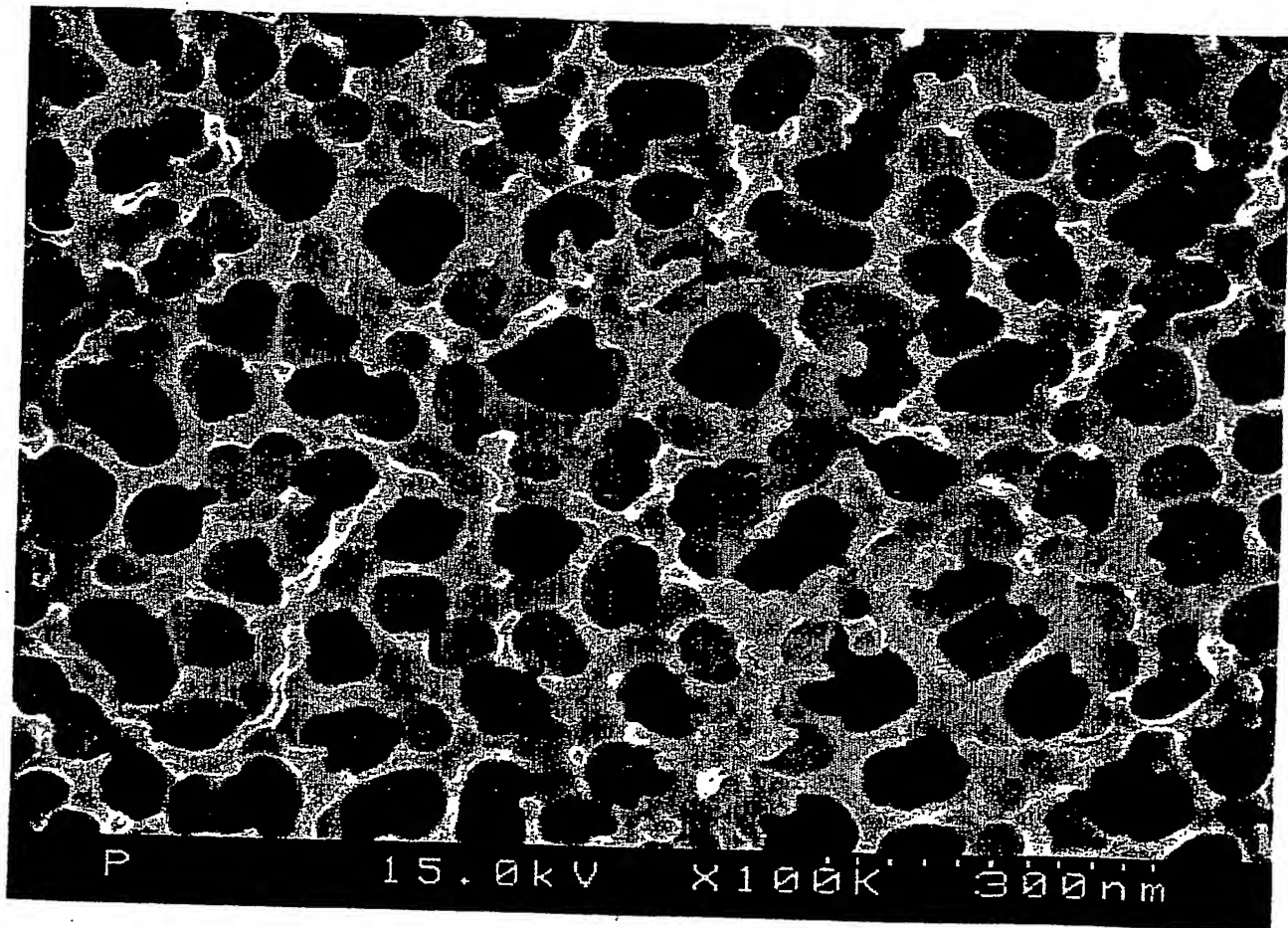
のゲートの外周を囲繞して加熱器を設けた射出成形用金型を用いることを特徴とする複合品の製造法。

18. 加熱器を内蔵した治具内に、板状又はこれをプレスにより2次元又は3次元に屈曲成形され且つその片面を請求項2の(a)により燐酸又は水酸化ナトリウムの陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム材をその陽極酸化皮膜面を上向きに向けて設置し、該陽極酸化皮膜面に所望形状の合成樹脂成形体を載置し、該合成樹脂成形体を上方から押圧し、該陽極酸化皮膜面に圧接した状態で、加熱器により該合成樹脂成形体の該陽極酸化皮膜との圧着部を加熱溶融し、その溶融樹脂を該陽極酸化皮膜の該無数の孔内に侵入させ、この状態で、加熱を断ち、冷却凝固させることを特徴とする複合品の製造法。
19. 請求項18に記載の製造法により製造された複合品。
20. (a)押出し成形により筒状のアルミニウム素材を筒状に成形すること、(b)次いで、該筒状アルミニウム素材に陽極酸化処理を施し、表面に開口する孔径25nm以上の無数の孔が形成された陽極酸化皮膜を形成すること、(c)次いで、これを共押出し成形機により、その外周面に且つその長さ方向に溶融合成樹脂を所望の厚さで圧着し共伴押出しにより筒状アルミニウム材と筒状合成樹脂成形体の積層体を一体成形することを特徴とする複合品の製造法。
21. 請求項20に記載の製造法により製造された複合品。

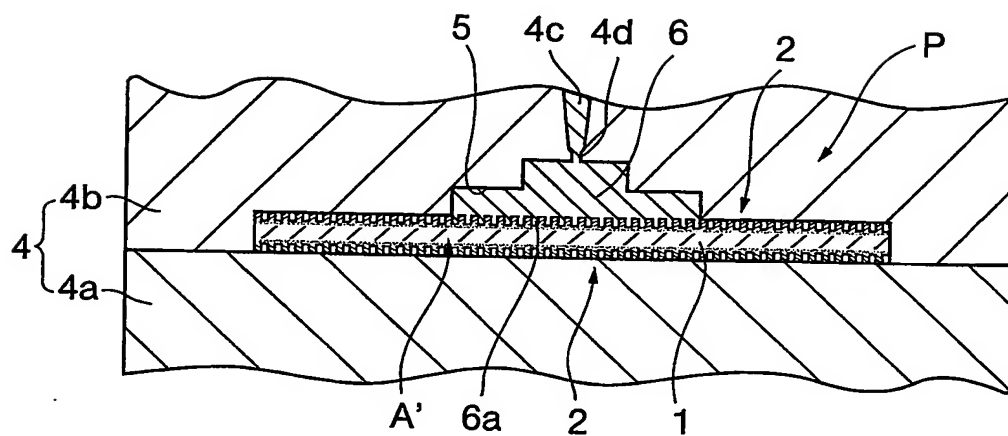
第1図



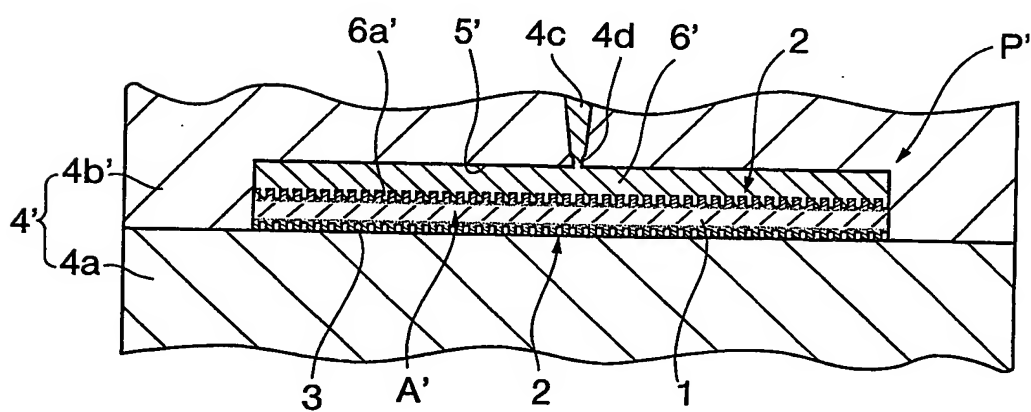
第2図



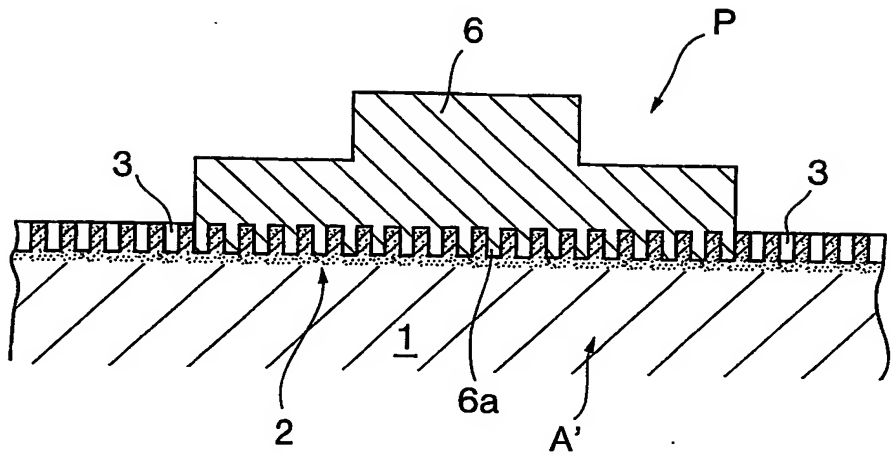
第3図



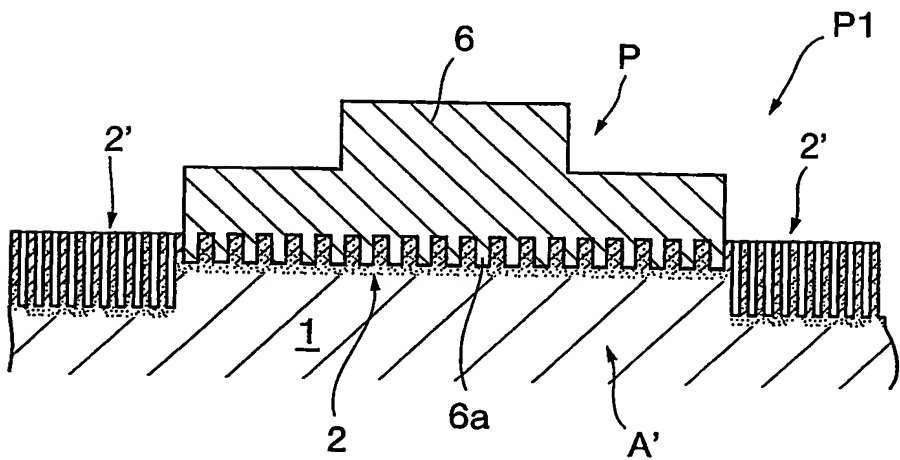
第4図



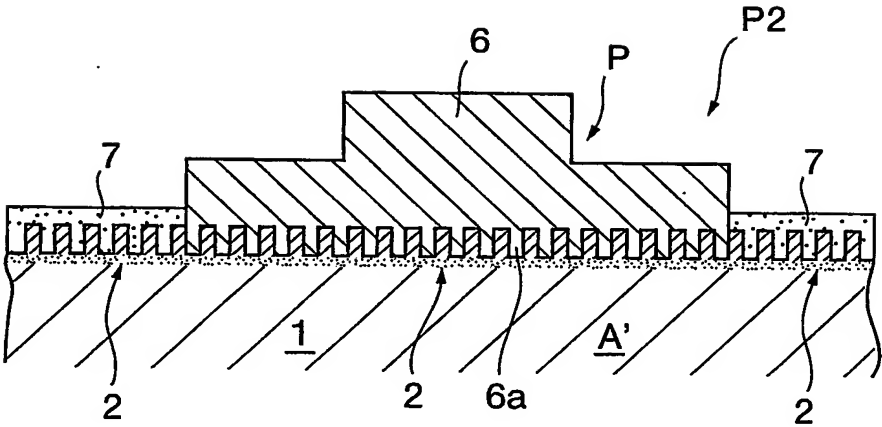
第5図



第6図

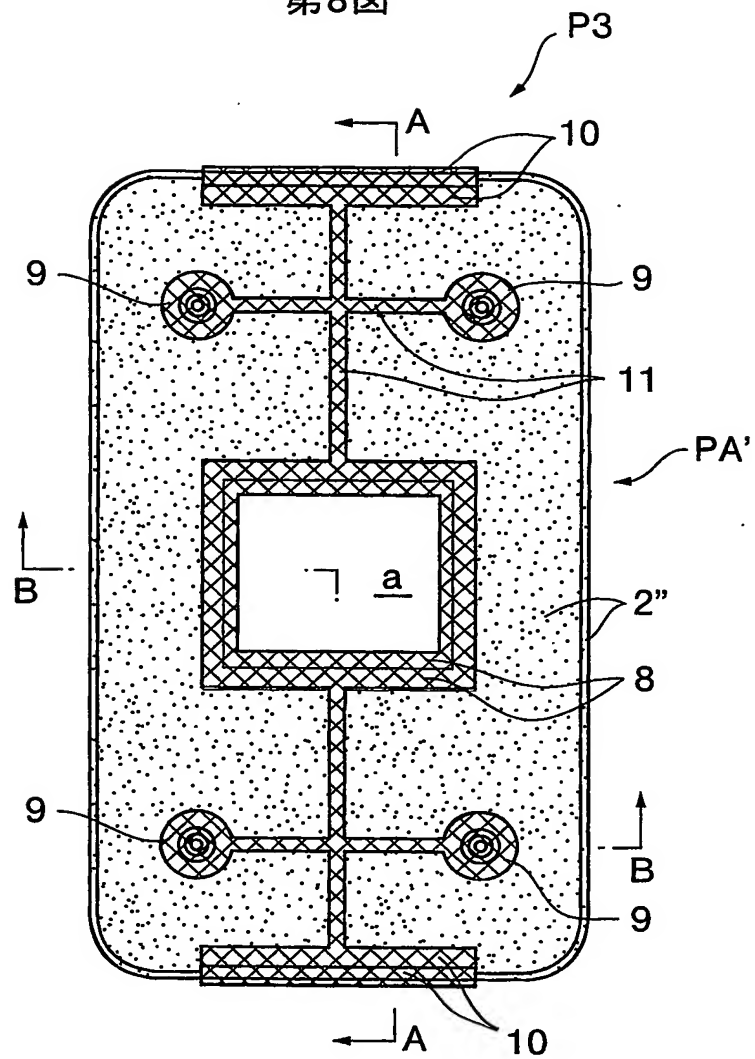


第7図

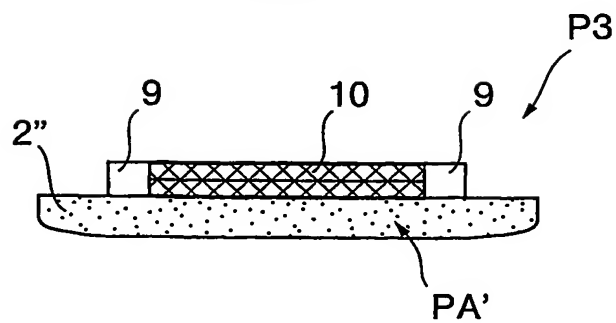


6/15

第8図



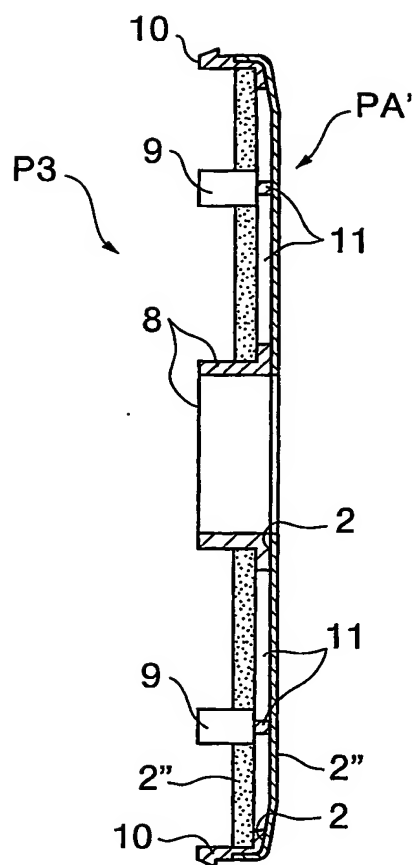
第9図



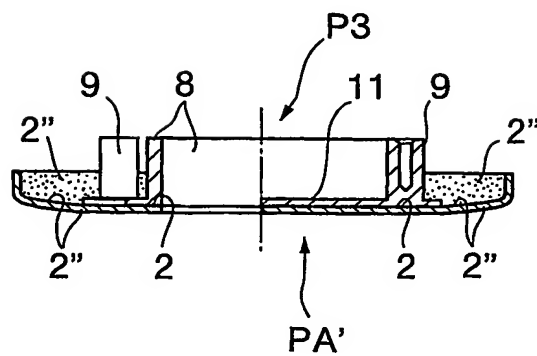


7/15

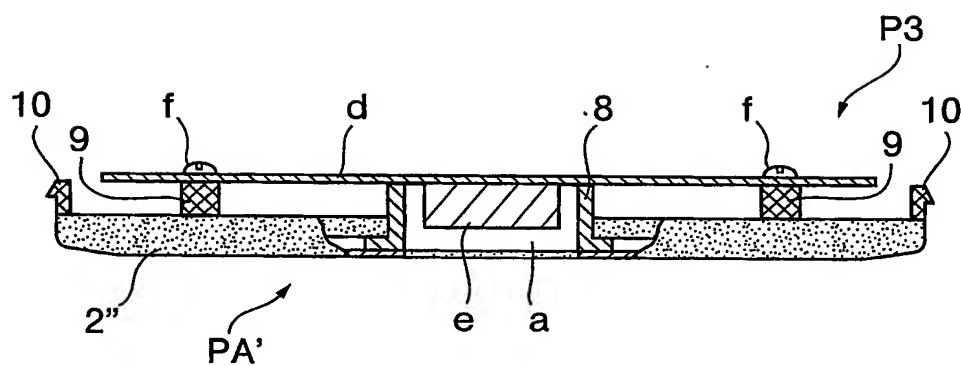
第10図



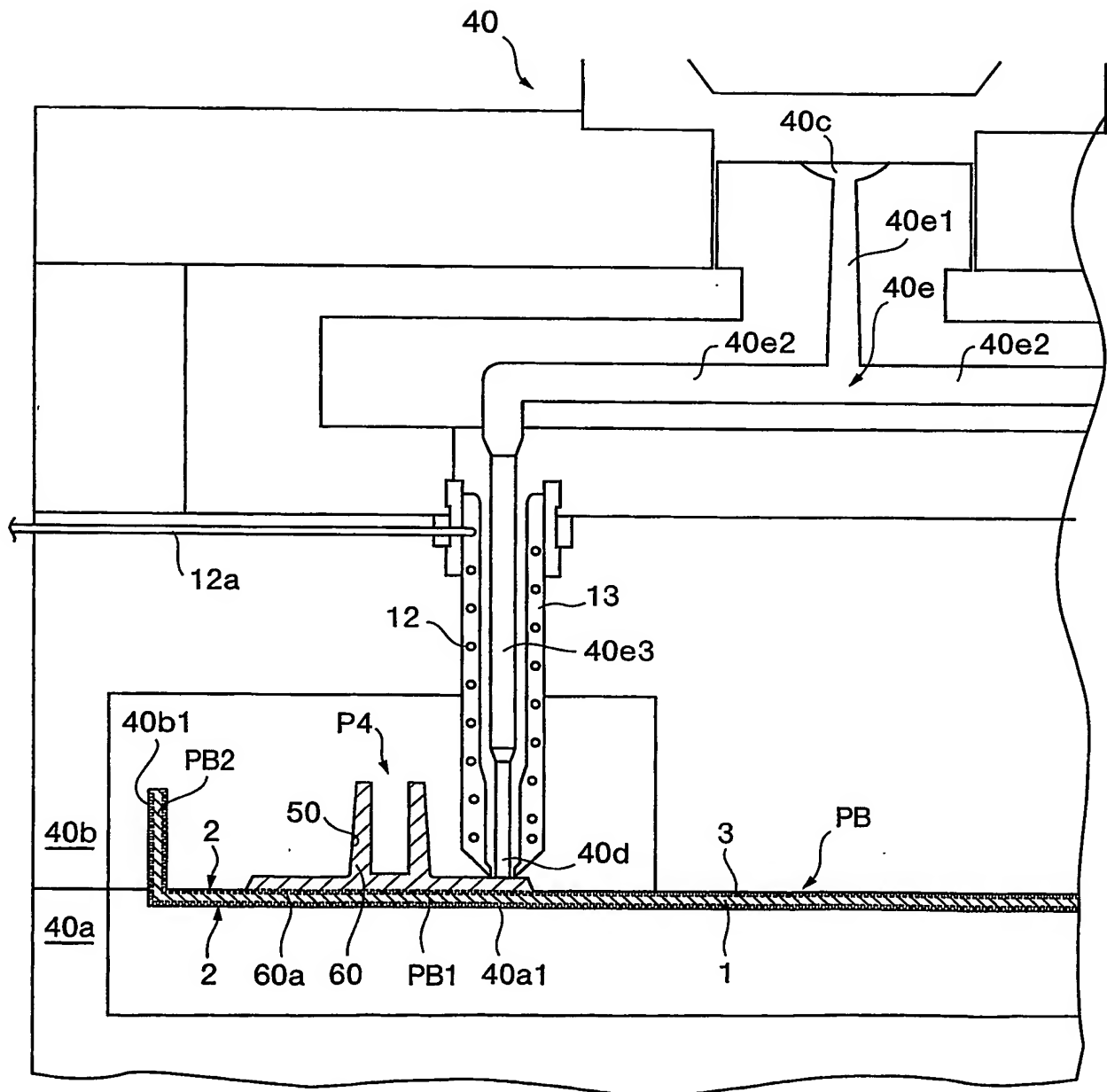
第11図



第12図



第13図



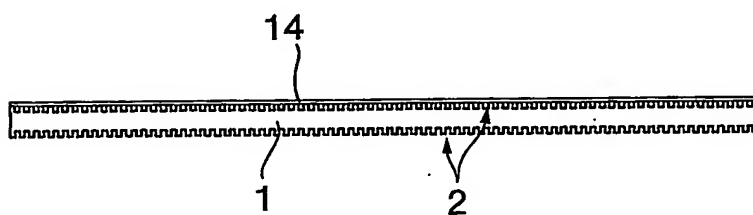
10/15

第14図

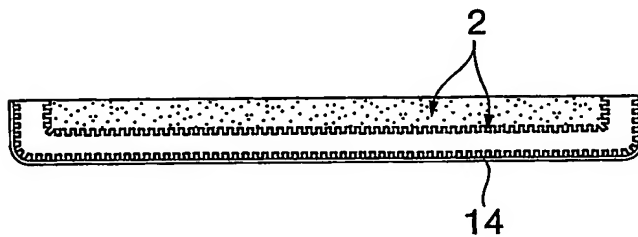
(a)



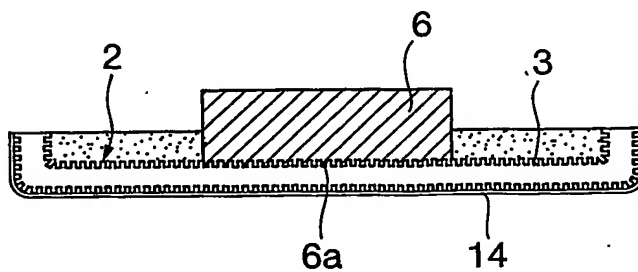
(b)



(c)

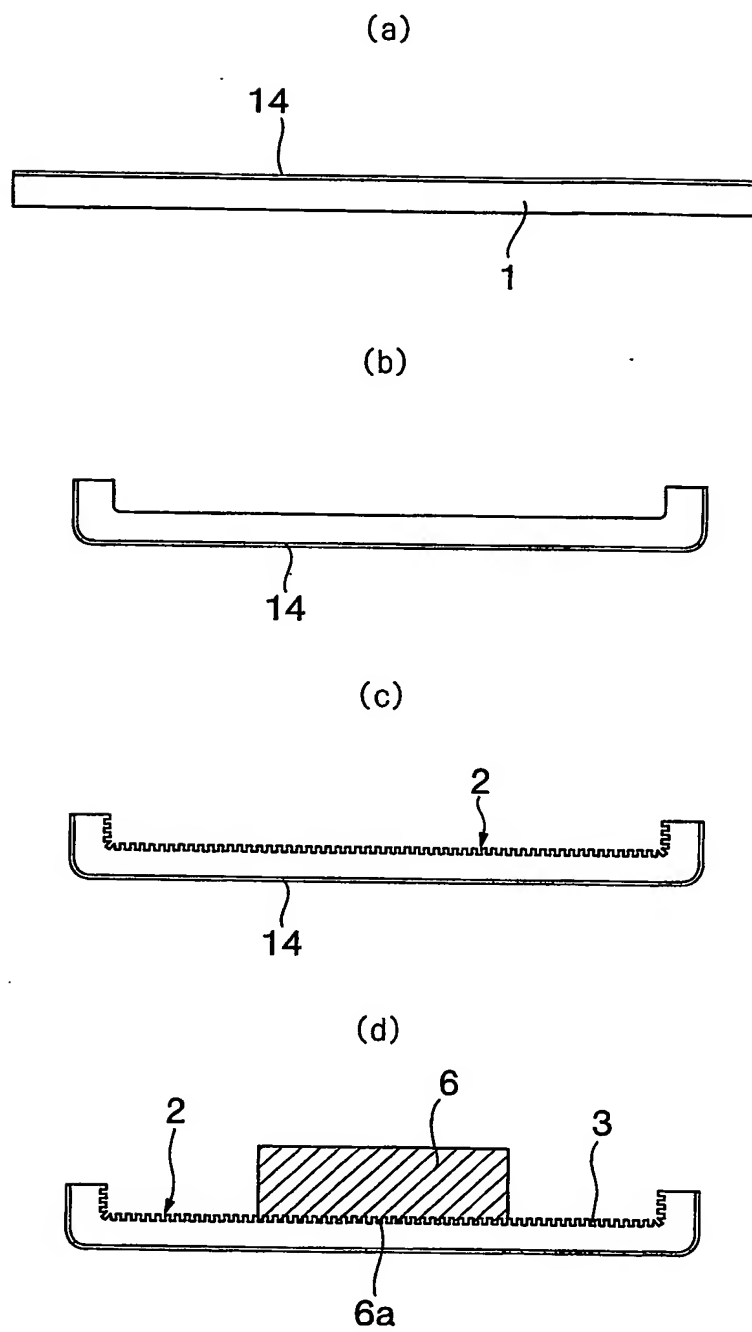


(d)



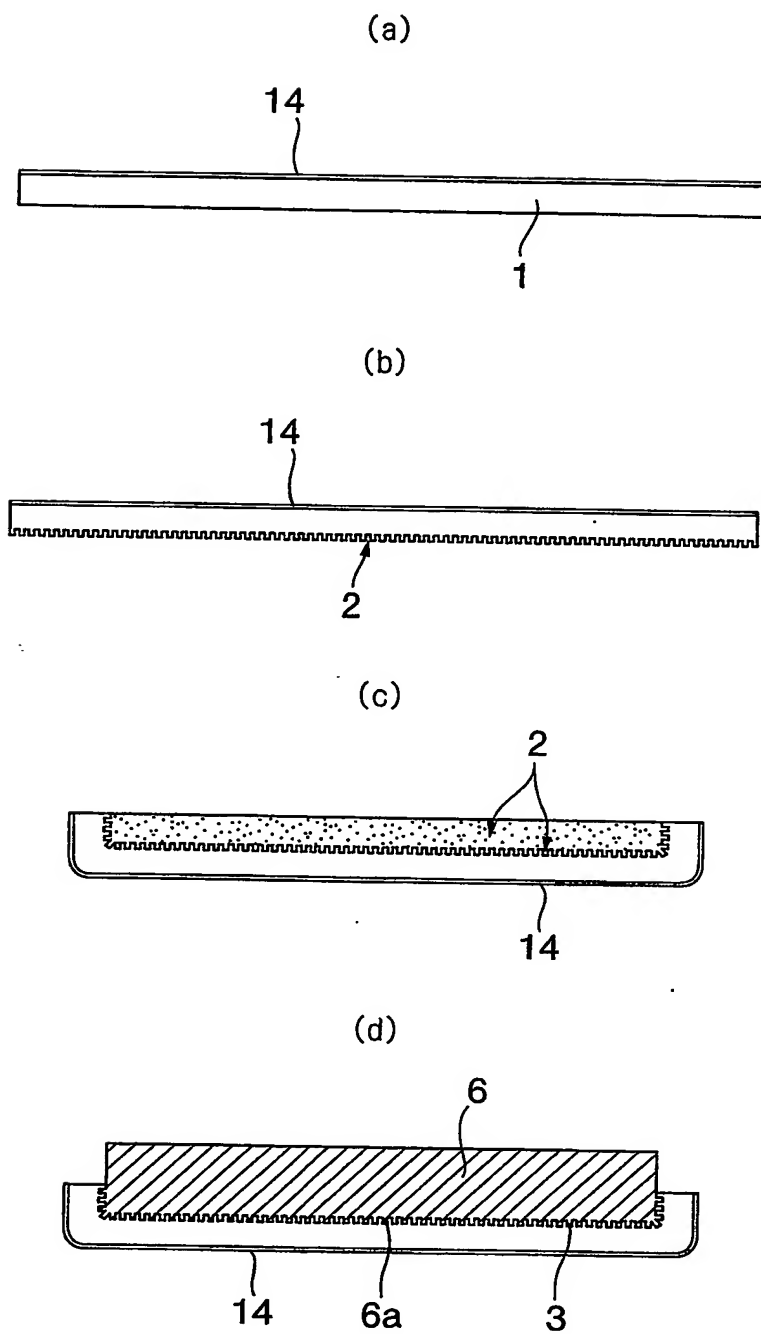
11/15

## 第15図

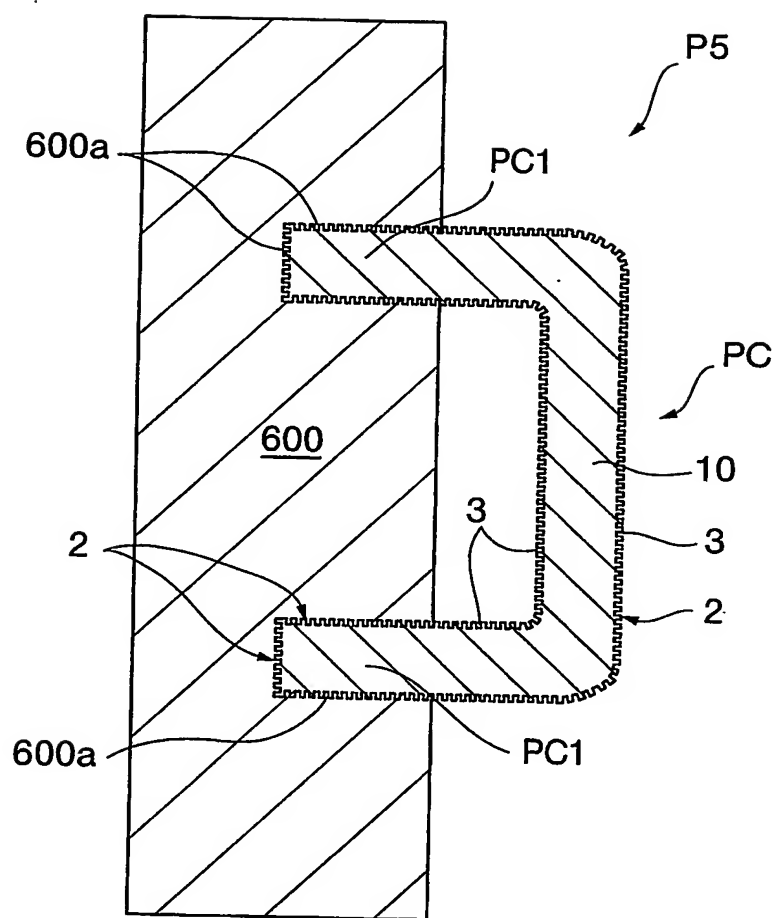


12/15

第16図

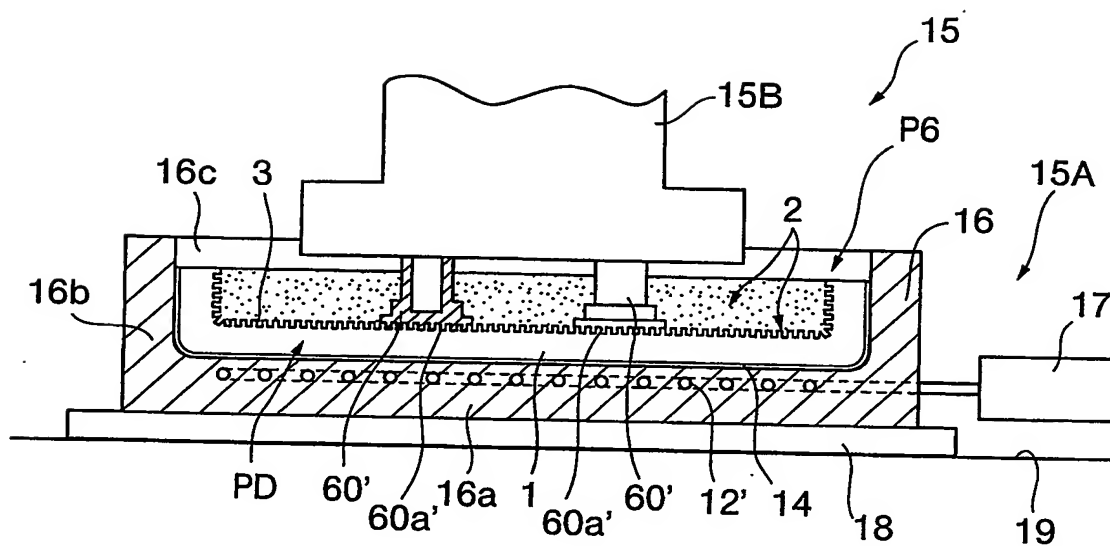


第17図

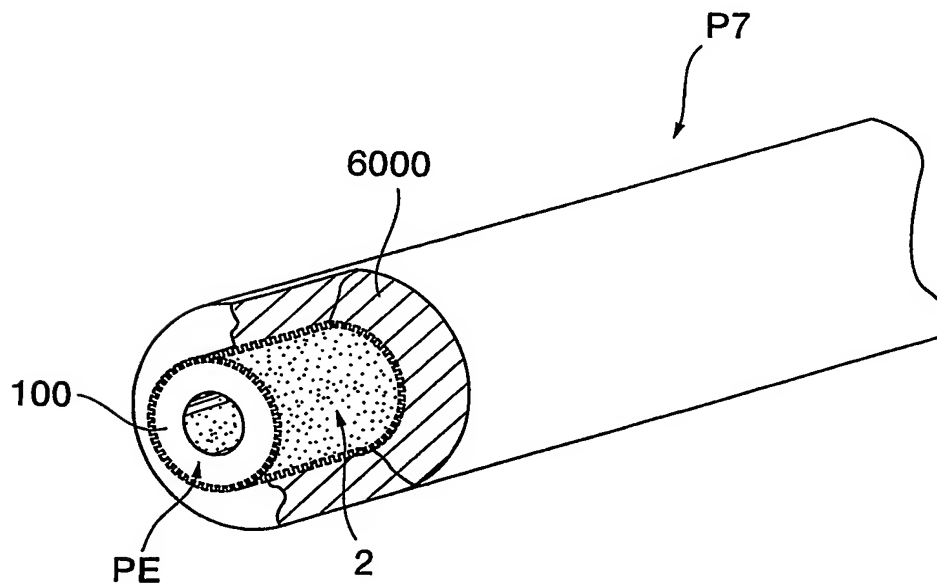


14/15

第18図



第19図





第20図

